

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-162953

(43)公開日 平成11年(1999)6月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 L 21/308  
21/304  
21/306

識別記号  
6 2 2  
21/306

F I  
H 01 L 21/308  
21/304  
21/306  
B  
6 2 2 P  
6 2 2 N  
B

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-245264

(22)出願日 平成10年(1998)8月31日

(31)優先権主張番号 特願平9-263700

(32)優先日 平9(1997)9月29日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000228925  
三菱マテリアルシリコン株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号  
(72)発明者 原田 剛  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三菱  
マテリアルシリコン株式会社内  
(72)発明者 富永 正秋  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三菱  
マテリアル株式会社内  
(72)発明者 近藤 英之  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三菱  
マテリアルシリコン株式会社内  
(74)代理人 弁理士 須田 正義

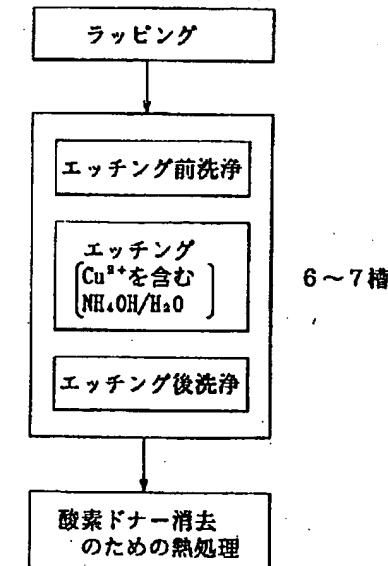
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコンウェーハのエッティング方法

(57)【要約】

【課題】シリコンウェーハのマクロな形状精度である平坦度とミクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にする。

【解決手段】 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液、 $\text{KOH}$ 水溶液又はエチレンジアミン水溶液のようなアルカリ水溶液に $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の硝酸塩、硫酸塩又は塩化物のような金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッティング液を $20\sim60^\circ\text{C}$ の温度にした後、このエッティング液にシリコンウェーハを浸漬してエッティングする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッティング液を20~60℃の温度にした後、前記エッティング液にシリコンウェーハを浸漬してエッティングすることを特徴とするシリコンウェーハのエッティング方法。

【請求項2】 アルカリ水溶液がNH<sub>4</sub>OH水溶液、NaOH水溶液、KOH水溶液又はエチレンジアミン水溶液であって、容積比でNH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O=0.01~1.0、重量比でNaOH/H<sub>2</sub>O=0.2~0.5、重量比でKOH/H<sub>2</sub>O=0.2~0.5又は重量比でH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=0.2~0.5の組成を有する請求項1記載のエッティング方法。

【請求項3】 金属塩がCu, Ni又はFeの硝酸塩、硫酸塩又は塩化物であって、エッティング液がアルカリ水溶液に0.01~1.0ppmの割合で前記Cu, Ni又はFeの金属イオンを含んで調製された請求項1又は2記載のエッティング方法。

【請求項4】 アニオン界面活性剤がアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム又はアルキルリン酸カリウムであって、エッティング液がアルカリ水溶液に0.1~2.0重量%の割合で前記アニオン界面活性剤を含んで調製された請求項1記載のエッティング方法。

【請求項5】 カチオン界面活性剤がラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド又はステアリルアミンアセテートであって、エッティング液がアルカリ水溶液に0.1~2.0重量%の割合で前記カチオン界面活性剤を含んで調製された請求項1記載のエッティング方法。

【請求項6】 両性界面活性剤がラウリルベタイン、ステアリルベタイン又はラウリルジメチルアミノキサイドであって、エッティング液がアルカリ水溶液に0.1~2.0重量%の割合で前記両性界面活性剤を含んで調製された請求項1記載のエッティング方法。

【請求項7】 極性基を有する有機高分子がポリスルホン酸型高分子、ポリカルボン酸型高分子又はポリスルホン酸型高分子であって、エッティング液がアルカリ水溶液に0.1~2.0重量%の割合で前記有機高分子を含んで調製された請求項1記載のエッティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコンウェーハのマクロな形状精度である平坦度とミクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にする化学エッティング方法に関する。更に詳しくはシリコン単結晶インゴットを切断して得た薄円板をラッピングして洗浄した後のシリコンウェーハをエッティングするのに適した方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 シリコンウェーハはシリコン単結晶インゴットを引上げ、そのインゴットを切断して得た薄円板をラッピング、エッティング、ポリッシングの順に加工される。近年、デバイスの集積度が向上するにつれて、超LSI用ウェーハに極めて高い形状精度が要求されている。従来、図2に示すようにラッピングしたシリコンウェーハはラッピング後洗浄が行われ、次いでエッティング前洗浄、エッティング、エッティング後洗浄が行われた後、酸素ドナー消去のための熱処理が行われる。ここで、ラッピング後洗浄はラッピングパウダ、ラッピングスラリー等を除去することを目的とする。ラッピング後洗浄では界面活性剤を添加したアルカリ性洗浄液又はアンモニア過水を主要成分とする洗浄液が用いられ、5槽の洗浄槽に順次シリコンウェーハを浸漬して洗浄している。またエッティング前洗浄は有機物及びラッピング後の残留物を取り除くことを目的とする。ここではアルカリ水溶液を主要成分とする洗浄液が用いられ、7槽の洗浄槽に順次シリコンウェーハを浸漬して洗浄している。更にエッティング後洗浄は酸素ドナー消去の前洗浄の意味もあり、清浄度が必要とされ、そのためアンモニア過水を主要成分とする洗浄液が用いられ、8槽の洗浄槽に順次シリコンウェーハを浸漬して洗浄している。

【0003】 エッティングには、酸エッティング又はアルカリエッティングのいずれかの方法が採られる。このエッティング工程では、1~2槽からなるエッティング槽を用いて、ラッピング工程で両面を同時に研磨することにより平坦度、板厚とともに精度高く加工したシリコンウェーハに対して、残留砥粒と加工変質層を除く目的で、ウェーハ表面を20~50μm程度化学的に除去している。酸エッティングは、シリコンウェーハに対して選択エッティング性がなく、表面粗さが小さいためミクロな形状精度が向上し、かつエッティング能率の高い利点がある。この酸エッティングのエッティング液には、フッ酸(HF)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)の混酸を水(H<sub>2</sub>O)或いは酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)で希釈した3成分素によるエッティング液が主として用いられている。酸エッティングで上記利点が得られるのは、上記エッティング液により拡散律速の条件に基づいてエッティングが進行し、この拡散律速の条件下では、結晶表面の面方位、結晶欠陥等に反応速度は依存せず、結晶表面における拡散が主たる効果を持つためと考えられている。一方、アルカリエッティングは、平坦度に優れマクロな形状精度が向上し、かつ金属汚染が少なく、酸エッティングにおけるNO<sub>x</sub>のような有害副産物の問題や取扱い上の危険性もない特長がある。このアルカリエッティングのエッティング液には、KOHやNaOHが用いられている。アルカリエッティングで上記特長が得られるのは、このエッティングが基本的に表面反応律速の条件に基づいて進行するためであると考えられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸エッチングにしても、アルカリエッチングにしても上記組成のエッチング液を用いた場合、ウェーハの形状精度の制御が非常に難しい問題点があった。即ち、酸エッチングはシリコンウェーハの表面粗さを良好にする反面、酸エッチングが進行するにつれ、ウェーハ外周部がだれて、マクロな形状精度である平坦度が損なわれ、薬液のコストが高く、しかもエッチング液の組成を制御しかつ維持することが困難な欠点があった。

〔100〕 ≈ 〔110〕 》

【0007】このため、特に {100} ウェーハをアルカリエッチングすると、マクロな形状精度である表面粗さが悪化していた。更に、従来のラッピングからエッチング後洗浄まで、20 有余の洗浄槽及びエッチング槽が配置されるため、取扱いが複雑になる上、薬液量、設備、時間、操作員等を多く要し、比較的エッチングコストが高くなる問題点もあった。本発明の目的は、マクロな形状精度である平坦度とマクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にするシリコンウェーハの化学エッチング方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項 1 に係る発明は、アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッチング液を 20 ~ 60 °C の温度にした後、このエッチング液にシリコンウェーハを浸漬してエッチングすることを特徴とするシリコンウェーハのエッチング方法である。金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を含まないエッチング液にシリコンウェーハを浸漬した場合には、ラッピング後のダメージ及び粗さによって、このウェーハの表面電位は不均一になると推察される。しかし、本発明の金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を含んだアルカリ水溶液でエッチングすると、エッチング液中で金属塩の金属イオン、界面活性剤又は有機高分子の極性基がマイナス電位のウェーハ表面に付着するため、ウェーハの表面電位は均一化する。これは付着による表面電位の均一化とエッチング反応とが平衡状態を作り出し、見かけ上、表面電位の分布を均一にしたエッチングサイクルを実現したものと考えられる。この状態でエッチングが進行すると、ウェーハ表面は均一にエッチングされ、ウェーハのマクロな形状精度である表面粗さを劣化させない。このエッチングはアルカリエッチングであるため、反応律速で行われ、ウェーハのマクロな形状精度である平坦度を良好にする。なお、本明細書で「平坦度」とはシリコンウェーハのマクロな形状精度であって、「平坦度が良好である」とはウェーハの厚み分布が均一であることを意味し、「表面粗さ」とはシリコンウェーハのマクロな形

【0005】また、アルカリエッチングは、シリコンウェーハの平坦度を良好にする反面、異方性エッチングであるため、マクロな形状精度である表面粗さに劣る不具合があった。このアルカリエッチングは上述したように反応律速であり、エッチング速度はシリコンウェーハの結晶面方位に強く依存し、次の式 (1) の特性があり、

【0006】

【数1】

〔111〕 ..... (1)

状精度であって、「平坦度が良好である」とはウェーハの表面のラフネスアベレージ (Roughness average: Ra) が小さいことを意味する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のシリコンウェーハの化学エッチングは、ウェーハの平坦度と表面粗さの双方を良好にする必要があるときに行われる。例えばシリコン単結晶インゴットを切断して得た薄円板をラッピング（機械研磨）した後で、又はシリコンウェーハを酸素ドナー消去熱処理してポリッシング（機械的化学的研磨）した後で、或いは仕上った後で、行われる。好ましくはラッピング後に行われる。本発明のエッチング液は、アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製される。アルカリ水溶液としては  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液、 $\text{NaOH}$  水溶液、 $\text{KOH}$  水溶液又はエチレンジアミン水溶液が挙げられる。このとき  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液、 $\text{NaOH}$  水溶液、 $\text{KOH}$  水溶液又はエチレンジアミン水溶液は容積比で  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.01 \sim 1.0$ 、重量比で  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.2 \sim 0.5$ 、重量比で  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.2 \sim 0.5$  又は重量比で  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.2 \sim 0.5$  の組成を有する。 $\text{NH}_4\text{OH}$  (アンモニア水) の濃度は 20 ~ 40 % の中から選択され、特に市販されている 29 % 濃度の  $\text{NH}_4\text{OH}$  が容易に入手できるため好ましい。 $\text{NaOH}$  (水酸化ナトリウム液) の濃度は 10 ~ 60 % の中から選択され、特に市販されている 48 % 濃度の  $\text{NaOH}$  が容易に入手できるため好ましい。また  $\text{KOH}$  (水酸化カリウム液) の濃度は 10 ~ 60 % の中から選択され、特に市販されている 48 % 濃度の  $\text{KOH}$  が容易に入手できるため好ましい。更に  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (エチレンジアミン液) の濃度は 10 ~ 50 % の中から選択され、特に市販されている 40 % 濃度の  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  が容易に入手できるため好ましい。

【0010】 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$  を容積比又は重量比で規定するのは、エッチングの特性を決定する第 1 の因子であり、主にエッチング速度、ウェーハの表面状態等を決定するためである。ここで  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  の容積比が 0.01 未満、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  の容積比が 0.2 未満、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$  の容積比が 0.2 未満である。

$\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ の重量比が0.2未満、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ の重量比が0.2未満では、本来のアルカリエッティングが行わず、所望のエッティング量が得られない。また $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ の容積比が1.0を超えるか、又は $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ の重量比が0.5を超えるか、或いは $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ の重量比が0.5を超えると、エッティング過多となり、ウェーハの表面が荒れる。好ましい割合は $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.05 \sim 0.5$  (容積比)、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.25 \sim 0.35$  (重量比)、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.25 \sim 0.35$  (重量比) 又は $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.25 \sim 0.35$  (重量比) である。アルカリ水溶液に添加する金属塩としては、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の硝酸塩、硫酸塩又は塩化物が挙げられる。具体的には、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 等が例示される。この場合、エッティング液はアルカリ水溶液が $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液であるときには0.01~1.0 ppm、好ましくは0.05~0.2 ppmの $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の金属イオンを含んで調製される。またアルカリ水溶液が $\text{NaOH}$ 水溶液又は $\text{KOH}$ 水溶液であるときには0.2~0.5 ppm、好ましくは0.3~0.4 ppmの $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の金属イオンを含んで調製される。更にアルカリ水溶液が $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 水溶液であるときには0.2~0.5 ppm、好ましくは0.3~0.4 ppmの $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の金属イオンを含んで調製される。

【0011】アルカリ水溶液に添加する界面活性剤とし



図1に示すように、ラッピングしたシリコンウェーハは、ラッピング後洗浄を兼ねたエッティング前洗浄が行われ、上記エッティング液によるエッティングが行われ、エッティング後洗浄が行われた後、酸素ドナー消去のための熱処理が行われる。このエッティング前洗浄とエッティング後洗浄のために3~6槽の洗浄槽が用いられ、エッティングには1~4槽のエッティング槽が用いられる。エッティング槽を多槽にして、エッティング工程を数回に分けて行うと、化学反応により発生する反応熱を分散させることができ、この反応熱に起因したウェーハ表面におけるエッティング速度のばらつきを最小限に抑えることができる。ここで、図2に示した従来のエッティングプロセスにおける洗浄槽と比べて、図1に示した洗浄槽の数がより少ないのは次の理由による。即ち、本発明では、従来のような混酸エッティングがエッティング工程中になく、反応速度が比較的小さいアルカリエッティングが主体であるため、液中で基板の表面電位をマイナスにし易い環境になる。従って、持込まれたパーティクル及びラッピングパウダーなどは、表面電位が同一となるため、除去し易い環境になり、エッティング前後の洗浄槽を減らすことができる。エッティング前洗浄では洗浄液として $\text{KOH}$ 又は $\text{NaOH}$ 水溶液などのアルカリ水溶液が用いられ、主として

10 ては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤又は両性界面活性剤がある。これらの界面活性剤を上記アルカリ水溶液に0.1~2.0重量%、好ましくは0.2~1.0重量%添加することによりエッティング液が調製される。アニオン界面活性剤としてはアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルリン酸カリウムが、カチオン界面活性剤としてはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルアミンアセテートが、また両性界面活性剤としてはラウリルベタインが挙げられる。更に極性基を有する有機高分子としてはポリスルホン酸型高分子、ポリカルボン酸型高分子、ポリスルホン酸型高分子が挙げられる。金属塩、界面活性剤などの添加物の濃度が上記下限値未満ではウェーハの表面電位を均一化するまでには至らず、上記上限値を超えるとエッティング後にウェーハ表面に残留する金属塩、界面活性剤などの量が多くなり過ぎ、洗浄して除去することが困難になる。このように調製されたエッティング液は、エッティング時には20~60℃に維持される。20℃未満ではエッティング速度が極めて遅くなり、60℃を超えるとウェーハの面粗さが増大する。この温度は好ましくは30~50℃である。エッティング時間は全エッティング量が20~50 μm程度になるように決められる。このエッティング量は残留砥粒の多寡及び加工変質層の厚さによる。

【0012】本発明のエッティング液でシリコンウェーハをエッティングすると、次の式(2)の反応が行われる。

20 サイズの大きなパーティクルが除去される。またエッティング後洗浄では洗浄液としてアンモニア過水が用いられ、主として小さなパーティクルが除去される。

【0013】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

40 <実施例1~4>直徑6インチ、抵抗率8~11Ωcmのシリコン単結晶インゴットをスライスし、ベベリングし、その後両面をラッピングし、結晶面方位が(100)のラッピングウェーハを用意した。エッティングはこのラッピングウェーハを $\text{KOH}$ 水溶液で洗浄した後、乾燥して行った。 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.2$  (容積比)の組成を有する溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、0.02 ppm、0.05 ppm、0.1 ppm、0.9 ppmの $\text{Cu}^{2+}$ イオンを含む4種類のエッティング液を用意した。各エッティング液を4槽のエッティング槽に入れ、30℃の温度に維持した後、これらのエッティング液に上記ラッピングウェーハを順次浸漬してエッティングを行った。全エッティング量が約30 μmになるように、エッティング時間を決めた。エッティング後、アンモニア過水と塩酸過水を主要成分とする洗浄液で各ウェーハを洗浄し、乾燥した。

【0014】<実施例5>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.1$  (容積比) の組成を有する溶液に  $\text{CuSO}_4$  を添加し、0.08 ppm の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含むエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<実施例6>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.5$  (容積比) の組成を有する溶液に  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  を添加し、0.8 ppm の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンを含むエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<実施例7>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.8$  (容積比) の組成を有する溶液に  $\text{FeCl}_2$  を添加し、0.5 ppm の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを含むエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0015】<比較例1～3>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.2$  (容積比) の組成を有する溶液に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を添加し、0.009 ppm、1.2 ppm、2.0 ppm の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含む3種類のエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<比較例4>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、従来の  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.2$  (容積比) の組成を有する溶液によるアルカリエッティングを行った。即ち、金属イオンも界面活性剤も含まないエッティング液を单一のエッティング槽に入れ、80℃に維持した後、このエッティング液に上記ラッピングウェーハを浸漬してエッティングを行った。全エッティング量が約30 μmになるように、10分間ラッピングウェーハを浸漬した。エッティング前洗浄は  $\text{KOH}$  水溶液で行い、エッティング後洗浄はアンモニア過水で行った。

【0016】<実施例8>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.35$  (重量比) の組成を有する溶液に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を添加し、0.25 ppm の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含むエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<実施例9>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.35$  (重量比) の組成を有する溶液に  $\text{CuSO}_4$  を添加し、0.7 ppm の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含むエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<比較例5>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、金属イオンも界面活性剤も含まない、従来の  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.6$  (重量比) の組成を有する溶液によ

るアルカリエッティングを比較例4と同様に行った。

<比較例6>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、従来の混酸による酸エッティングを行った。即ち、金属イオンも界面活性剤も含まない、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH} = 3/5/3$  (容積比) のエッティング液を用意し、このエッティング液を单一のエッティング槽に入れ、40℃に維持した後、このエッティング液に上記ラッピングウェーハを浸漬してエッティングを行った。全エッティング量が約30 μmになるように、7分30秒間ラッピングウェーハを浸漬した。エッティング前洗浄及び後洗浄は比較例4と同様に行った。

【0017】<実施例10>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.1$  (容積比) の組成を有する溶液にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを0.8重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<実施例11>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.25$  (重量比) の組成を有する溶液にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを0.3重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<比較例7>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.25$  (重量比) の組成を有する溶液にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを1.2重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0018】<実施例12>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.25$  (容積比) の組成を有する溶液にラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを0.9重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<実施例13>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.25$  (重量比) の組成を有する溶液にラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを0.5重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<比較例8>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.3$  (重量比) の組成を有する溶液にラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを2.2重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例1と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0019】<実施例14>実施例1と同一のラッピ

グウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.42$  (容積比) の組成を有する溶液にラウリルベタインを 1.7 重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例 1 と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例 1 と同様に行つた。

<実施例 1.5> 実施例 1 と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.3$  (重量比) の組成を有する溶液にラウリルベタインを 0.9 重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例 1 と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例 1 と同様に行つた。

<比較例 9> 実施例 1 と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.3$  (重量比) の組成を有する溶液にラウリルベタインを 3.1 重量%の割合で添加することによりエッティング液を用意し、実施例 1 と同様にエッティングした。エッティング前後の洗浄と乾燥は実施例 1 と同様に行つた。

【0020】<比較評価> 実施例 1～9 と比較例 1～6 のエッティング後の各ウェーハについて、各ウェーハに残留する Cu, Ni 又は Fe の量を測定した。また実施例 1～1.5 と比較例 1～9 のエッティング後の各ウェーハについて、各ウェーハを高平坦度のプロックプレートにワックスで貼付けて片面研磨した後、マクロな形状精度である平坦度 (TTV: Total Thickness Variation) と

ミクロな形状精度である表面粗さ (S F Q R: Site Focal Quality Range) を測定した。その結果を表 1 及び表 2 に示す。

(a) TTV

各ウェーハをそれぞれ真空吸着盤に吸着固定した後、ウェーハ表面の高さの最大値と最小値の差を求め、その値を TTV とした。

(b) S F Q R

各ウェーハを多数のサイトに分割し、各サイト内での基準面を設け、その基準面から各サイトでのプラス側とマイナス側の最大変化量を測定し、このプラス側の最大変化量の絶対値とマイナス側の最大変化量の絶対値との和を S F Q R とした。

(c) 残留する Cu, Ni 又は Fe の量

各ウェーハの中央部にフッ酸と硝酸の混酸を滴下し、その液滴がウェーハの全表面に行渡るように液滴を巡らした後、その液滴を回収して原子吸光分析法で分析することにより、残留する Cu, Ni 又は Fe の量を求めた。表 1 において、残留金属とは、エッティング液に含まれていた金属 (例えば Cu) がエッティングした後に残留する当該金属 (Cu) を意味する。

【0021】

【表 1】

	エッティング液	添加物量	TTV (平坦度) ( $\mu\text{m}$ )	S F Q R (表面粗さ) ( $\mu\text{m}$ )	残留 金属 (原子/ $\text{cm}^2$ )
実施例 1		0.02 ppm	1.0	0.3	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 2	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.05 ppm	1.0	0.3	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 3		0.1 ppm	1.0	0.3	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 4		0.9 ppm	0.9	0.4	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 5	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$	0.08 ppm	0.9	0.4	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 6	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.8 ppm	1.0	0.33	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 7	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_2$	0.5 ppm	0.88	0.42	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 8	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.25 ppm	0.8	0.4	$1 \times 10^9$ 以下
実施例 9	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$	0.7 ppm	0.9	0.5	$1 \times 10^9$ 以下
比較例 1	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.009 ppm	1.1	0.5	$1 \times 10^9$ 以下
比較例 2		1.2 ppm	1.0	0.3	$5 \times 10^8$
比較例 3		2.0 ppm	1.4	0.6	$3 \times 10^8$
比較例 4	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	—	1.5	0.7	—
比較例 5	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	—	2.1	0.7	—
比較例 6	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	—	1.5	0.4	—

【0022】

【表2】

	エッティング液	添加物量	TTV (平坦度) ( $\mu\text{m}$ )	S F Q R (表面粗さ) ( $\mu\text{m}$ )
実施例 10	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} +$ アルカリ水溶液 + フタレンスルホン酸ナトリウム	0.8 wt%	1.1	0.3
実施例 11	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} +$ アルカリ水溶液 + フタレンスルホン酸ナトリウム	0.3 wt%	1.2	0.3
比較例 7	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} +$ アルカリ水溶液 + フタレンスルホン酸ナトリウム	1.2 wt%	1.4	0.5
実施例 12	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} +$ ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.9 wt%	0.9	0.4
実施例 13	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} +$ ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5 wt%	1.1	0.3
比較例 8	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} +$ ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	2.2 wt%	1.9	0.5
実施例 14	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} +$ ラウリルペタイン	1.7 wt%	1.0	0.4
実施例 15	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} +$ ラウリルペタイン	0.9 wt%	0.9	0.3
比較例 9	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} +$ ラウリルペタイン	3.1 wt%	1.6	0.7

【0023】金属イオンを含むエッティング液を用いてエッティングした後では、残留金属の量は  $1 \times 10^9$  原子/ $\text{cm}^2$  以下であることが求められる。表1から明らかのように、実施例1～実施例9の金属イオンを含むエッティング液のエッティング後の残留金属の量はすべて  $1 \times 10^9$  原子/ $\text{cm}^2$  以下である上、TTV及びS F Q Rはそれぞれ  $1.0 \mu\text{m}$  以下及び  $0.5 \mu\text{m}$  以下の好ましい値を示した。これに対して比較例1ではTTVが  $1.0 \mu\text{m}$  を上回り、比較例2では残留金属(Cu)の量が  $5 \times 10^9$  原子/ $\text{cm}^2$  であり、比較例3～比較例6ではTTV、S F Q R及び残留金属(Cu)すべてについて実施例1～実施例9より劣っていた。また表2から明らかのように、実施例10及び実施例11は比較例7に比べて、実施例12及び実施例13は比較例8に比べて、更に実施例14及び実施例15は比較例9に比べてTTV及びS F Q Rについてそれぞれ良好な値を示した。

30

40

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッティング液を  $20 \sim 60^\circ\text{C}$  の温度にした後、このエッティング液にシリコンウェーハを浸漬してエッティングすることにより、シリコンウェーハのマクロな形状精度である平坦度とミクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にすることができる。特に、本発明の方法ではエッティング前後の洗浄槽及びエッティング槽が従来と比べて少なくて済み、エッティングコストを安価にすることができる利点もある。

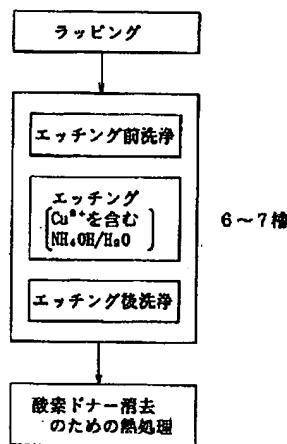
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエッティング工程及びエッティング前後の工程を示す図。

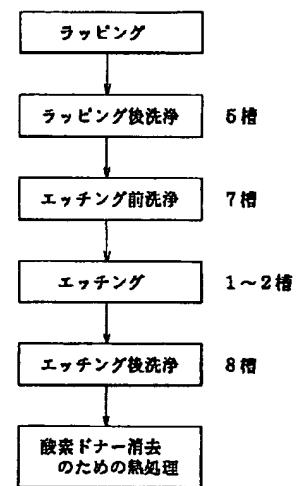
【図2】従来のエッティング工程及びエッティング前後の工程を示す図。

【0024】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高石 和成

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 遠藤 光弘

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内